

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-096847
 (43)Date of publication of application : 08.04.1994

(51)Int.Cl. H05B 3/86
 C03C 10/14
 H05B 3/74

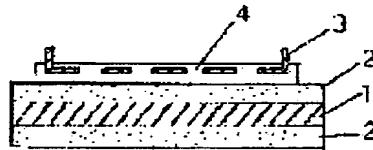
(21)Application number : 04-243692 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
 (22)Date of filing : 11.09.1992 (72)Inventor : HIRAGA MASAHIRO
 IKEDA MASAKI
 YOSHIDA AKIHIKO

(54) SURFACE HEATING UNIT AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a surface heating unit of excellent electric insulation, heat resistance, and durability.

CONSTITUTION: A surface heating unit comprises a metal base 1, a crystalline glass layer 2 formed on the surface of the metal base 1, and an electric heating element 3, which is coated and bonded to the surface of the glass layer 2 with a glass layer 4. Since the crystalline glass layer 2 is used, foams in the glass layer 2 do not grow, and the dielectric strength shows a very high value because of this. This crystalline glass layer 2 is of almost the same value as the coefficient of thermal expansion of the metal base 1, which means excellent heat resistance. The volume specific resistance of the glass is high, and, since the glass grains are covered watertight with cataphoresis electrodeposition, the surface heating unit of excellent insulation can thus be formed even when the total thickness of enamel is reduced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.1998
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.06.2000
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-96847

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

| | | | |
|---|-----------------|---------------|-------------------------------|
| (51)Int.Cl. H 05 B 3/86 C 03 C 10/14 H 05 B 3/74 | 識別記号 7913-3K | 府内整理番号 F I | 技術表示箇所 H 05 B 3/20 3 2 6 B |
|---|-----------------|---------------|-------------------------------|

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 11 頁)

| | |
|----------------------------|--|
| (21)出願番号 特願平4-243692 | (71)出願人 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22)出願日 平成4年(1992)9月11日 | (72)発明者 平賀 将浩 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| | (72)発明者 池田 正樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| | (72)発明者 吉田 昭彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 |
| | (74)代理人 弁理士 松田 正道 |

(54)【発明の名称】 面状発熱体およびその製造法

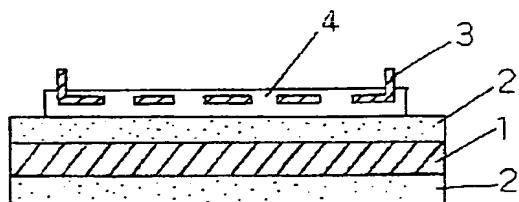
(57)【要約】

【目的】 電気絶縁性、耐熱性、耐久性に優れた面状発熱体を提供すること。

【構成】 金属基体1と、金属基体1の表面に形成された結晶化ガラス層2と、そのガラス層2の表面にガラス層4によって被覆、結合された電気発熱素子3とからなる。

【効果】 本発明は、結晶化ガラス層2を用いるためにガラス層2内の泡が大きく成長しない。そのため、絶縁耐力も非常に高い値を示す。この結晶化ガラス層2は、金属基体1の熱膨張係数とほぼ同程度の値を示していることから耐熱性にも優れている。このガラスは体積固有抵抗が高く、しかも、電気泳動電着でガラス粒子を緻密に被覆しているため、トータルのホールの厚みを薄くしても絶縁性に優れた面状発熱体を形成することが可能である。

- 1 金属基体
- 2 結晶化ガラス層
- 3 電気発熱素子
- 4 オーバーコート層



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基体と、その金属基体の表面に形成された結晶化ガラス層と、前記結晶化ガラス層の表面にガラス層によって被覆、結合された電気発熱素子とを備えたことを特徴とする面状発熱体。

【請求項2】 結晶化ガラス材料の組成が、 MgO が16-50重量%、 SiO_2 が

7-30重量%、 B_2O_3 が5-34重量%、 BaO が0-50重量%、 La_2O_3 が0-40重量%、 CaO が0-20重量%、 P_2O_5 が0-5重量%、 MoO_3 が0-5重量%（但し、Mは Zr 、 Ti 、 Sn のうち少なくとも一種の元素）を含むことを特徴とする請求項1記載の面状発熱体。

【請求項3】 金属基体上に電気泳動電着法でガラス粒子を被覆・焼成して結晶化ガラス層を得る工程と、転写用台紙にガラス層を介して電気発熱素子を積層する転写シート形成工程と、前記結晶化ガラス層上に前記転写シートを張り付け・焼成して一体化する工程とを備えたことを特徴とする面状発熱体の製造法。

【請求項4】 金属基体上に電気泳動電着法でガラス粒子を被覆した後、焼成して結晶化ガラス層を得る工程と、この結晶化ガラス層上に、抵抗成分を含むベーストを印刷した後焼成して電気発熱素子を形成する工程と、この電気発熱素子上にガラスベーストを印刷して保護層を形成する工程とを備えたことを特徴とする面状発熱体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気エネルギーを熱源とした各種暖房器や調理機器に用いられる面状発熱体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、面状発熱体として、樹脂フィルムで電気発熱体本体を挟着したものが多用されているが、樹脂フィルムの耐熱性が低いため、200°C以上では使用できない。

【0003】そこで、特開昭61-128487号公報に示されているような、ホーロ鋼板上に、絶縁性ホーロ層を形成した後、さらにホーロ層中に箔状の電気発熱素子を一体に埋設した面状発熱体が提案されている。

【0004】この面状発熱体の構成を図5に示す。金属基体1の表面に絶縁性ホーロ層11が被覆してある。その上に、チタン乳白ガラスからなるホーロ層12が形成されている。電気発熱素子3をホーロ層12の表面におき、その上から、ホーロ層13を形成するスリップを塗布し、焼成してホーロ層13を形成する。こうしてホーロ層13によって被覆され、金属基体1と一体に結合された面状発熱体が得られる。この面状発熱体は電気絶縁性に比較的優れているので、150°C~300°Cの中高温度域で使用するのに適し、しかも薄型で長寿命が期待できるなどの特徴を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、電気用品規格には、絶縁抵抗が使用時1MΩ以上、絶縁耐力1kV以上と規定してある。従って、ホーロタイプの面状発熱体の最大の問題は上記特性の安定化にある。

【0006】すなわち、面状発熱体の絶縁抵抗は次式によって表される。

【0007】

【数1】 $R = \rho_s \times (d/A)$

10 ここでRは面状発熱体の絶縁抵抗、 ρ_s はホーロ層の体積固有抵抗、Aは電気発熱素子の面積、dはホーロ層の膜厚を示す。

【0008】ここで、ホーロ層の膜厚はホーロ密着性の観点から決定されるもので、たかだか100~300μm程度である。面状発熱体の絶縁抵抗を向上させるには、体積固有抵抗の優れたガラスフリットで絶縁ホーロ層を形成すれば良い。ガラスフリットの体積固有抵抗はガラス中のアルカリ成分（ Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O ）によって大きく影響を受ける。アルカリ成分量の少ない

20 ガラスフリットの選択によって絶縁抵抗の安定化が達成できる。

【0009】しかしながら、絶縁耐力については、上記の絶縁抵抗ほど明確な関係が得られず、使用するガラスフリットの種類、膜厚、焼成条件等によってその特性が著しく変化する。本発明者らは特開昭61-128487号公報で示したように、図5のホーロ層12にチタン乳白フリットを用いれば、絶縁耐力の向上化が達成できることを見いたした。ところが、この方法だけでは、絶縁耐力の安定化は完璧ではない。特に、ヒートサイクル

30 試験（400°C~水中急冷）を行うとホーロ層12に亀裂が生じるため、未だ絶縁抵抗や絶縁耐力の劣化が課題として残っている。

【0010】本発明は、このような従来の面状発熱体の課題を考慮し、絶縁抵抗や絶縁耐力に問題の無い面状発熱体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の面状発熱体は、金属基体と、その金属基体の表面に形成された結晶化ガラス層と、結晶化ガラス層の表面にガラス層によって被覆、結合された電気発熱素子とを有するものである。

【0012】

【作用】例えば、アルカリ成分（ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ）を全く含まない無アルカリ結晶化ガラスを用いた場合は、電気絶縁性が飛躍的に向上する。また、このガラスは金属基体に焼き付けるときに無数の微結晶が析出するので、セラミックスに近く、耐熱性（900°C程度）が大幅に向上する。それに比べて通常用いられるガラスはアモルファスであるため耐熱温度（600°C程度）が低い。例えば、電気発熱素子を700°Cで形成す

ると、アモルファスガラスは耐熱温度以上ではガラスが、軟化、流動するので、ガラス中の小さな泡が成長して大きな泡となる。その結果、その大きな泡が原因となって絶縁耐力の低下を招く。それに対して無アルカリ結晶化ガラスは、結晶の析出により耐熱性が向上するので電気発熱素子を800°Cで焼き付けても、結晶化ガラス層が軟化、流動することなく、結晶化ガラス層中の泡が大きく成長することがない。故に、絶縁耐力も高い値を示す。

【0013】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

(1) 金属基体

本発明に使用される金属基体は、例えばホーロ用鋼、ステンレス鋼、珪素鋼、ニッケル-クロム-鉄、ニッケル-鉄、コバルト、インバーなどの各種合金材やそれらのクラッド材などが選択される。特に、本発明において使用される金属材料は、ガラス層との膨張率を整合させる必要があることから、膨張率100~140×10⁻⁷/°Cのステンレス鋼が好ましい。

【0014】金属基体の材質が決定されれば、所望の形状加工、穴加工等が通常の機械加工、エッチング加工、レーザ加工等で施される。

【0015】これら金属基体はガラス層の密着性を向上させる目的で、表面脱脂された後、ニッケル、コバルトなどの各種メッキを施したり、熱酸化処理によって酸化被覆層を形成したりする。

【0016】(2) ガラス層

本発明に用いられるガラス層には、電気絶縁性、耐熱性の観点から、無アルカリ結晶化ガラス（焼成によって、たとえば、MgO系の結晶相を析出）で構成されるほうが好ましい。そのガラス組成は、特に、MgOが16~50重量%、SiO₂が7~30重量%、B₂O₃が5~34重量%、BaOが0~50重量%、La₂O₃が0~40重量%、CaOが0~20重量%、P₂O₅が0~5重量%、M₂O₃が0~5重量%（但し、MはZr、Ti、Snのうち少なくとも一種の元素）からなるときがより好ましい。

【0017】このように、結晶化ガラス材料が選択される理由の1つは、ガラス層の耐熱温度が高くなるためである。すなわち、ガラス層上に電気発熱素子を形成するとき、高温（800°C以上）で焼成するのでガラス層の耐熱温度は少なくとも900°C以上必要である。ガラスを結晶化させることにより耐熱温度が900°C以上（900°Cでもガラスが流動しないので、800°Cで電気発熱素子を形成しても、ガラス層内の泡が大きく成長しない。その結果絶縁耐力は劣化しない）になる。それに対して一般的な非晶質ガラスは、再加熱しても結晶化しないので耐熱性（約600°C以上でガラスが流動するので、電気発熱素子を800°C以上で形成すると、ガラス層内の泡が大きく成長して絶縁耐力の低下を招く）は向上しない。

【0018】結晶化ガラス材料を選択するもう1つの理

由は、金属基体とガラス層との密着性を強固にするためである。特に、上記の組成のガラスは、密着性が非常に強固である。

【0019】上記結晶化ガラス層を金属基体上に被覆する方法として、通常のスプレー法、粉末静電塗装法、電気泳動電着法等がある。被膜の緻密性、電気絶縁性等の観点から、電気泳動電着法が、最も好ましい。

【0020】この方法に用いられるスラリーは、ガラスとアルコールおよび少量の水を入れてポールミル中で約

10 20時間粉碎、混合し、調製される。本発明のスラリー中のガラスの平均粒径は1~5 μm程度である。得られたスラリーを電解槽に入れて、液を循環する。そして、金属基体を、このスラリー中に浸漬し、100~400Vで陰分極させることにより、金属基体表面にガラス粒子を析出させる。これを乾燥後、850~900°Cで10分~1時間焼成する。これによって、ガラスの微粒子が溶融すると共に、ガラスの成分と金属材料が、相互拡散するためガラス層と金属基体との強固な密着が得られる。

【0021】なお、焼成は常温から徐々に昇温して上記20 温度に到達させる方が微細針状結晶が無数に析出し、耐熱性がより向上する。

【0022】(3) 電気発熱素子

本発明に用いられる電気発熱素子は、基本的には薄帯状またはラス網状のFe-Ni、Fe-Ni-Cr、ステンレス鋼などの各種電気発熱材、あるいは印刷法で形成した酸化ルテニウム-ガラス、Ag-Pd-ガラス、カーボンなどの抵抗体が好ましい。

【0023】本発明の面状発熱体における電気発熱素子の形成法としては、以下に述べる転写法、印刷法が好ましい。

【0024】(4) 電気発熱素子層の形成法

転写法で電気発熱素子を形成する場合は、その素子の材料としてNi-Cr合金箔またはステンレス箔が好ましい。図2は電気発熱素子を内包した転写紙の構成を示す。転写用台紙5の表面には、水溶性の糊層6を介してホーロ層を形成するためのガラス粉末層4とオーバーコート層7が形成されている。電気発熱素子3を内包するガラス粉末層は4a、4bの2層で構成されている。次に、この転写紙の詳細について説明する。

【0025】(a) 転写用台紙5

転写用台紙5は、耐水性で厚みは100~600 μm程度が好ましく、台紙の上に積層する構成要素に合わせて台紙の厚さと台紙の腰の強さを調整する必要がある。

【0026】(b) 糊層6

台紙5の上に形成する糊層6は、再湿性接着剤が好ましく、水溶性ポリマーのカゼイン、デキストリン、澱粉、にかわ、ポリビニルアルコール、ポリアセチル酸塩、ポリビニルピロリドン等が用いられ、なかでもデキストリンが最も好ましい。

【0027】(c) ガラス層4

ここで用いられるガラスは、電気発熱素子3との濡れ性が良く、かつ軟化点の低いチタン乳白ガラスが好ましい。その組成は以下の通りである。

【0028】

【表1】

| 組成 | 範囲 | 応用例 |
|--------------------------------|-------|------|
| SiO ₂ | 35～45 | 38.3 |
| B ₂ O ₃ | 10～20 | 17.0 |
| Na ₂ O | 7～15 | 7.1 |
| K ₂ O | 4～12 | 12.0 |
| BaO | 5～10 | 3.6 |
| CaO | 5～10 | 3.5 |
| Al ₂ O ₃ | 1～5 | 2.0 |
| TiO ₂ | 8～20 | 15.3 |
| P ₂ O ₅ | 0～3 | 1.2 |

【0029】(d) オーバーコート層7

オーバーコート層7としての樹脂膜の役割はきわめて重要である。転写紙を使用前に水に浸漬すると再湿性糊層は水を吸収して膨潤し、台紙と転写部とに分離する。この時、転写部を基板に転写し、基板と転写部が結合するまで転写部の柔軟性と機械的強度を維持する必要がある。また、基板と結合させる際、焼成時に酸化燃焼して灰を残すことなく消失する機能も必要である。この目的を果たすものとして、塩化ビニール樹脂、アクリル樹脂などがあり、特にアクリル樹脂が優れている。アクリル樹脂を適当な溶剤で粘度を調整し、スプレーまたは印刷法でオーバーコート層を形成する。

【0030】次に、印刷法で形成する場合について説明する。

【0031】印刷法で電気発熱素子を形成する場合は、酸化ルテニウムおよびガラスフリットを主成分とするペースト、Ag-Pdおよびガラスフリットを主成分とするペースト等を結晶化ガラス層上に印刷し、その後焼成する。これらのペーストの成分には、主成分の酸化ルテニウム、Ag-Pdおよびガラスフリット(ホウケイ酸系ガラス等)のほか、フィラー(ZrO₂等)、酸化ビスマス、エチルセルロース、ブチルカルビトールアセテート(テルビネオールでもよい)等が含まれている。また、これらのペーストは、単体で用いても組み合わせて用いてもかまわない。すなわち、Ag-Pd単体で電気発熱素子として用いてもかまわないし、酸化ルテニウムを抵抗体、Ag-Pdをリードを取り出すための電極として組み合わせて用いても良い。

【0032】次に、更に具体的な実施例について説明する。

【0033】(実施例1) SUS430基体(100mm×100mm×0.5mm)の表面に、(表2)～(表6)に示す組成の結晶化ガラス層を厚さ100μm電気泳動電着し、880°Cで10分間焼成しサンプルの表面粗度、うねり性、耐熱性等の諸特性を調べた。その結果を組成とともに(表2)～(表6)に示している。

【0034】なお、表面粗度はタリサーフ表面粗さ計で測定し、表面中心線平均粗さRaで示し、うねり性はタリサーフ表面粗さ計で得られた山と谷の差Rmaxで表わした。

【0035】耐熱性は、サンプルを850°Cの電気炉中に10分間入れ、炉から取り出し30分間、自然放冷を繰り返すスボーリングテストを行って、サンプルのクラックや剥離の状態を調べた。なお、クラックは赤インク中に浸漬し、その後、表面を拭き取って、目視観察によって、その有無を調べた。表中の○、△、×は、○が10サイクル以上行っても、異常が認められないもの、△は5～9サイクルで発生したもの、×は4サイクル以下で発生したものと示す。

【0036】密着性は、基体の曲げ試験を行い、ガラス層が剥離して金属部が露出したものを×、金属部が一部だけ露出したものを△、金属部が露出していないものを○とした。

【0037】以上の評価にもとづき総合評価を行い、その結果を○、△、×で示した。No1～8は他の成分を一定として、SiO₂とB₂O₃を変化させたもの、No9～15は、SiO₂/B₂O₃をほぼ一定にし、MgO量を変化させたもの、No16～19は同じく、CaO量を変化させたもの。No20～24は、同じくBaO量を変化させたもの。No25～29は、同じくLa₂O₃量を変化させたもの。No30～42はそれぞれ、ZrO₂、TiO₂、SnO₂、P₂O₅、ZnOの影響を示す。

【0038】これら表から明らかのように、SiO₂を増加させれば、耐熱性は向上するが、表面性、および密着性が悪くなる。逆に、B₂O₃量を増加させれば、表面性、密着性は向上するが耐熱性は低下する。したがって、本発明では、SiO₂7～30重量%、B₂O₃5～34重量%の範囲内が好ましい。

【0039】MgO量は結晶性と相関があり、16重量%以下では結晶析出が不十分で、耐熱性に劣る。また、50重量%以上では、結晶が析出しやすく、ガラス溶融時に簡単に結晶化し、均質なガラスを得ることが難しく、また、表面粗度が大きくなる。

【0040】CaO量は、20重量%以上入れると、表面性が悪くなり好ましくない。

【0041】BaO量は、50重量%以上では、耐熱性、および密着性が劣化し好ましくない。

【0042】La₂O₃は、40重量%以上では、耐熱性が劣化し好ましくない。

[0043] その他の添加可能な成分は ZrO_3 、 TiO_2 、 SnO_2 、 P_2O_5 、 ZnO などが挙げられるが、5重量%以下までなら添加可能である。

* [0044]

【表2】

*

| 組成番号 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----------------|-----------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 組成 | MgO | 39 | 39 | 39 | 39 | 39 | 39 | 39 | 39 | 10 |
| | BaO | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 10 |
| | CaO | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | La_2O_3 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | B_2O_3 | 0 | 5 | 10 | 15 | 25 | 30 | 31 | 33 | 46 |
| | SiO_2 | 38 | 33 | 28 | 23 | 13 | 8 | 7 | 5 | 23 |
| | ZrO_2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | TiO_2 | | | | | | | | | |
| | SnO_2 | | | | | | | | | |
| | P_2O_5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| SiO_2/B_2O_3 | | ∞ | 6.6 | 2.8 | 1.53 | 0.52 | 0.27 | 0.22 | 0.15 | 0.50 |
| 表面粗度 μm | 0.6 | 0.5 | 0.46 | 0.38 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.08 | 0.09 | |
| | 5.2 | 3.3 | 3.2 | 2.5 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 0.9 | 1.2 | |
| 耐熱性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | |
| | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |
| | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × | |

[0045]

【表3】

| 組成番号 | | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 組成量% | MgO | 10 | 20 | 29 | 40 | 50 | 55 | 40 | 40 | 40 |
| | BaO | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 5 | 5 | 5 |
| | CaO | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 10 | 20 | |
| | La ₂ O ₃ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | B ₂ O ₃ | 42 | 39 | 33 | 26 | 19 | 16 | 31 | 25 | 18 |
| | SiO ₂ | 21 | 20 | 17 | 13 | 10 | 8 | 16 | 12 | 9 |
| | ZrO ₂ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | TiO ₂ | | | | | | | | | |
| | SnO ₂ | | | | | | | | | |
| | P ₂ O ₅ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ZnO | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ /B ₂ O ₃ | | 0.50 | 0.51 | 0.52 | 0.5 | 0.53 | 0.5 | 0.52 | 0.48 | 0.5 |
| 表面粗度 μ m | | 0.08 | 0.07 | 0.05 | 0.07 | 0.10 | 0.18 | 0.08 | 0.05 | 0.09 |
| うねり性 μ m | | 1.1 | 0.5 | 0.9 | 0.5 | 0.8 | 1.5 | 0.2 | 0.6 | 0.9 |
| 耐熱性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 密着性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 総合評価 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |

【0046】

【表4】

| 組成番号 | | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 |
|---|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 組成 量 % | MgO | 40 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 30 | 30 | 30 |
| | BaO | 5 | 20 | 40 | 50 | 60 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | CaO | 25 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | La ₂ O ₃ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 30 | |
| | B ₂ O ₃ | 15 | 47 | 33 | 20 | 13 | 7 | 40 | 33 | 20 |
| | SiO ₂ | 7 | 23 | 17 | 10 | 7 | 3 | 20 | 17 | 10 |
| | ZrO ₂ | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | TiO ₂ | | | | | | | | | |
| | SnO ₂ | | | | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ZnO | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ /B ₂ O ₃ | | 0.47 | 0.49 | 0.52 | 0.5 | 0.54 | 0.43 | 0.5 | 0.52 | 0.5 |
| 表面粗度 μm | | 0.14 | 0.09 | 0.08 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.08 | 0.08 |
| うねり性 μm | | 1.5 | 0.9 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | 0.5 | 1.1 | 0.9 | 0.9 |
| 耐熱性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × | ○ | ○ | ○ |
| 密着性 | | △ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | ○ | ○ | ○ |
| 総合評価 | | × | ○ | ○ | ○ | △ | × | ○ | ○ | ○ |

| 組成番号 | | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 |
|---|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 組成 量 % | MgO | 30 | 30 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | BaO | 5 | 5 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | CaO | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | La ₂ O ₃ | 40 | 45 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | B ₂ O ₃ | 13 | 7 | 27 | 24 | 23 | 27 | 24 | 23 | 27 |
| | SiO ₂ | 7 | 3 | 14 | 12 | 11 | 14 | 12 | 11 | 14 |
| | ZrO ₂ | 2 | 2 | | 5 | 7 | | | | |
| | TiO ₂ | | | | | | | 5 | 7 | |
| | SnO ₂ | | | | | | | | | |
| | P ₂ O ₅ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| ZnO | | | | | | | | | | |
| SiO ₂ /B ₂ O ₃ | | 0.54 | 0.43 | 0.52 | 0.5 | 0.49 | 0.52 | 0.5 | 0.49 | 0.52 |
| 表面粗度 μ m | | 0.07 | 0.06 | 0.05 | 0.08 | 0.12 | 0.05 | 0.08 | 0.13 | 0.05 |
| うねり性 μ m | | 0.9 | 0.8 | 0.5 | 0.9 | 1.5 | 0.5 | 1.0 | 1.6 | 0.6 |
| 耐熱性 | | △ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 密着性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 総合評価 | | △ | × | ○ | ○ | × | ○ | ○ | × | ○ |

[0048]

【表6】

| 組成番号 | | 37 | 38 | 39 | 40 | 41 | 42 |
|---|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 組成 量 % | MgO | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | BaO | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | CaO | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | La ₂ O ₃ | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | B ₂ O ₃ | 24 | 23 | 28 | 24 | 23 | 27 |
| | SiO ₂ | 12 | 11 | 14 | 12 | 11 | 14 |
| | ZrO ₂ | | | | | | |
| | TiO ₂ | | | | | | |
| | SnO ₂ | 5 | 7 | | | | |
| S10 ₂ /B ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | ZnO | | | | 5 | 7 | |
| | 表面粗度 μ m | 0.5 | 0.49 | 0.5 | 0.5 | 0.49 | 0.52 |
| | うねり性 μ m | 0.09 | 0.12 | 0.06 | 0.08 | 0.13 | 0.05 |
| | 耐熱性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 密着性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 総合評価 | | ○ | × | ○ | ○ | × | ○ |

【0049】(実施例2) 図1に基づいて転写法で電気発熱素子を形成した面状発熱体について説明する。

【0050】200mm×200mmの金属基体1を脱脂・水洗・酸洗・水洗・ニッケルメッキ・水洗して基材の前処理を行った後、(表2)の組成のNo.7ガラス粒子からなるスラリー中に浸漬して、対極と金属基体間に直流電圧を印加して、金属基体上にガラス粒子を100 μ m被覆し、常温から880°Cまで4時間かけて昇温し、さらにこの温度で10分間保持する焼成を行ない結晶化ガラス層2を形成した。次に、結晶化ガラス層2の表面にAg-Pdペーストをスクリーン印刷法でパターン印刷、850°Cで焼成して電極8とした。更にこの電極8上にRuO₂ペーストを同じく印刷し、830°Cで焼成して電気発熱素子9を形成、面状発熱体とした。

【0051】(実施例3) 図3に基づいて印刷法で電気発熱素子を形成した面状発熱体について説明する。

【0052】外形200mm×200mmの金属基体1を脱脂・水洗・酸洗・水洗・ニッケルメッキ・水洗して前処理を行った後、(表2)の組成のNo.7ガラス粒子からなるスラリー中に浸漬して、対極と金属基体間に直流電圧を印加して、金属基体上にガラス粒子を100 μ m

被覆し、常温から880°Cまで4時間かけて昇温し、さらにこの温度で10分間保持する焼成を行ない結晶化ガラス層2を形成した。次に、結晶化ガラス層2の表面にAg-Pdペーストをスクリーン印刷法でパターン印刷、850°Cで焼成して電極8とした。更にこの電極8上にRuO₂ペーストを同じく印刷し、830°Cで焼成して電気発熱素子9を形成、面状発熱体とした。

【0053】(比較例1) 比較例として、特開昭61-128487号公報に掲示した従来例の面状発熱体を作製した。図5に示した外形200mm×200mmの金属基体1を脱脂・水洗・酸洗・水洗・ニッケルメッキ・水洗して前処理を行った後、SiO₂:43.5、B₂O₃:21.0、Na₂O:0.8、K₂O:2.2、Li₂O:1.0、CaO:11.3、BaO:6.0、MgO:2.9、ZnO:5.5、Al₂O₃:3.1、ZrO₂:2.7の組成のガラス(低アルカリ非晶質ガラス)粒子とAl₂O₃、SiO₂、F-10、水からなるホーロスリップを150 μ m程度の厚さに塗布し、乾燥後850°Cで10分間焼成して第1のホーロ層11を形成した。次に同様な方法で、(表1)組成のガラス(チタン乳白ガラス)と粘土、亜硝酸ナトリウム、水からなるホーロスリップを第1のホーロ層11上に150 μ m

程度塗布し、乾燥後810°Cで10分間焼成して第2のホール層12を形成した。さらにその上に、第2のホール層と同じガラスと粘土、亜硝酸ナトリウム、2MgO·SiO₂、水からなるホールスリップを第2のホール層12上に塗布し、表面が濡れているうちに図4の電気発熱素子3を設置した。さらにその上から同じスリップを塗布し、乾燥して、800°Cで10分間焼成して面状発熱体を形成した。

【0054】(比較例2)図6に示した外形200mm×200mmの金属基体1を脱脂・水洗・酸洗・水洗・ニッケルメッキ・水洗して基材の前処理を行った後、SiO₂:43.5、B₂O₃:21.0、Na₂O:0.8、K₂O:2.2、Li₂O:1.0、CaO:11.3、BaO:6.0、MgO:2.9、ZnO:5.5、Al₂O₃:3.1、ZrO₂:2.7の組成のガラス粒子からなるスラリー中に浸漬して、対極と金属基体間に直流電圧を印加して、金属基体上に被覆し、常温か

10

*ら850°Cまで4時間かけて昇温し、さらにこの温度で10分間保持する焼成を行ないガラス層14を形成した。次に、ガラス層14の表面に実施例1と同様な方法で電気発熱素子3を形成し、面状発熱体とした。

【0055】以上の実施例2、3と比較例1、2の面状発熱体について金属基体と電気発熱素子間の絶縁抵抗と絶縁耐力を測定した。なお、絶縁抵抗は電圧500V印加時の抵抗を測定した。絶縁耐力は国洋電機(株)製耐圧絶縁自動試験器を用い、遮断電流を10mAに設定し、1分間電圧印加し、ショートしたときの電圧で示した。また、上記の面状発熱体を400°Cに加熱し、10分間保持した後、水中に投入するヒートショック試験を20サイクル行った。20サイクル後の絶縁抵抗と絶縁耐力も測定した。以上の結果を(表7)に示す。

【0056】

【表7】

| | 初期(室温) | | 20サイクル後 | |
|------|----------------------|---------|----------------------|---------|
| | 絶縁抵抗(Ω) | 絶縁耐力(V) | 絶縁抵抗(Ω) | 絶縁耐力(V) |
| 実施例2 | 2.7×10^{16} | 5000以上 | 2.0×10^{15} | 5000以上 |
| 実施例3 | 2.4×10^{16} | 5000以上 | 1.8×10^{15} | 5000以上 |
| 比較例1 | 5.6×10^{13} | 4000 | 5.6×10^9 | 1500 |
| 比較例2 | 3.2×10^{13} | 2900 | 3.0×10^{10} | 1400 |

【0057】以上のように本発明の面状発熱体は400°C～水中急冷試験を行っても絶縁抵抗や絶縁耐力が劣化しないことがわかる。それに対して比較例はヒートショック試験後、絶縁抵抗、絶縁耐力共大きく劣化しているのがわかる。この理由は、金属基体とガラスとの熱膨張係数差が大きく異なることによるものである。特に比較例は3層構造になっているためトータルのホール層も厚く、より亀裂が生じやすくなり、劣化が激しくなったものと考えられる。

【0058】以上のように本発明の面状発熱体は、結晶化ガラス材料からなるガラス層を用いているためにガラス層内の泡が大きく成長しない。そのため、絶縁耐力も非常に高い値を示している。

【0059】本発明に用いられる結晶化ガラスが、金属基体の熱膨張係数とほぼ同程度の値を示している場合、耐ヒートサイクル試験を行ってもホール層が剥がれたり、亀裂が生じたりすることはない。このガラスは体積

40 固有抵抗が高く、しかも、電気泳動電着でガラス粒子を緻密に被覆しているため、トータルのホールの厚みを薄くしても絶縁性に優れた面状発熱体を形成することが可能である。その結果、高温熱サイクル試験をおこなっても、ホールの剥離が生じることはない。

【0060】なお、本発明の結晶化ガラスは必ずしも無アルカリ性のものである必要はない。

【0061】

【発明の効果】以上述べたところから明らかにように、本発明は、金属基体の表面に形成された結晶化ガラス層を利用するので、絶縁抵抗や絶縁体力に問題の無い面状発熱体を実現することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における転写法で形成した面状発熱体の断面図である。

【図2】本発明の一実施例における転写シートの断面図50 である。

19

【図3】本発明の一実施例における印刷法で形成した面状発熱体の断面図である。

【図4】本発明の一実施例における電気発熱素子の平面図である。

【図5】従来の第1の比較例における面状発熱体の断面図である。

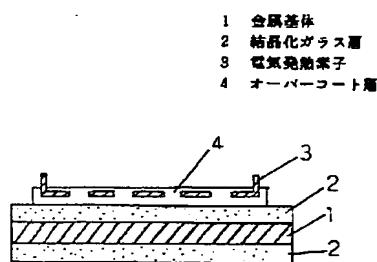
【図6】従来の第2の比較例における面状発熱体の断面図である。

【符号の説明】

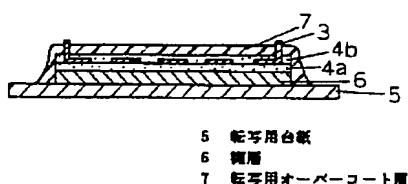
1 金属基体
2 結晶化ガラス層

* 3 電気発熱素子
4 オーバーコート層
5 転写用台紙
6 糊層
7 転写用オーバーコート層
8 電極
9 抵抗体(電気発熱素子)
10 オーバーコート層
11、14 第1のホーロ層
12 第2のホーロ層
* 13 オーバーコート層

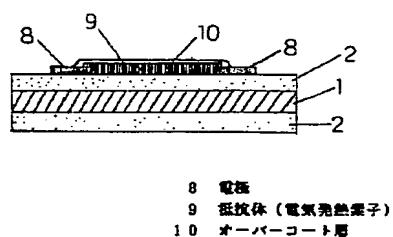
【図1】



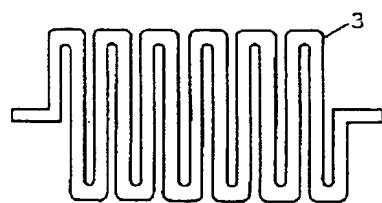
【図2】



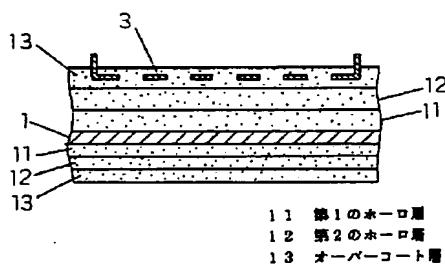
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

